



## AUSLEGESCHRIFT

1 202 982

Int. Cl.: C 08 f

Deutsche Kl.: 39 b - 22/06

Nummer: 1 202 982

Aktenzeichen: W 20426 IV c/39 b

Anmeldetag: 11. Januar 1957

Auslegungstag: 14. Oktober 1965

## 1

Ein Nachteil wäßriger Dispersionen aus Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Vinylacetats, insbesondere solcher, die mit den üblichen Mengen Weichmacher versetzt sind, ist ihre ungenügende Froststabilität; d. h., solche Dispersionen gefrieren beim Stehen in der Kälte und sind nach dem Auftauen nicht mehr oder nur schlecht zu verwenden. Die Froststabilität der Dispersionen bzw. der damit hergestellten Produkte, wie Holzkleber und Farbpasten, ist aber im Winter von größter Bedeutung.

Es ist bereits bekannt, den alkalisch eingestellten Dispersionen zwischen 5 und 100% in Wasser lösliche organische Lösungsmittel, insbesondere Alkohole, Ketone oder Ester mit 4 und weniger C-Atomen zuzusetzen; abgesehen davon, daß derart hohe Lösungsmittelmengen in wäßrigen Dispersionen unerwünscht und wirtschaftlich oft nicht tragbar sind, ist die Wirksamkeit besonders bei weichmacherhaltigen Dispersionen häufig nicht gegeben. Ferner wurde bei weichmacherhaltigen Polyvinylacetatdispersionen, die bereits von der Polymerisation her als Emulgator ein hochmolekulares, organisches hydrophiles Kolloid enthalten sollen, auch noch der Zusatz wasserlöslicher, synthetischer oberflächenaktiver Mittel in einer Menge von 20 bis 75% des Weichmachers vorgeschlagen. Auch hier ist der Zusatz sehr hoch; da ferner diese Mittel — es handelt sich um seifenähnliche Emulgatoren — sehr stark schäumen, wirkt sich dieser Zusatz bei der Verarbeitung nachteilig aus.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen besitzen nicht die oben geschilderten Nachteile. Es handelt sich dabei um wäßrige, gegebenenfalls Weichmacher enthaltende, froststabile Dispersionen aus Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Vinylacetats, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Dispersion, an nach der Polymerisation oder nach mindestens 50%igem Umsatz des Monomeren zugesetztem kolloidal wasserlöslichem Polyvinylalkohol, der teilacetyliert oder teilacetalisiert ist oder ein Verseifungsprodukt von Mischpolymerisaten eines Vinylesters mit hydrophoben, schwerverseifbaren Monomeren darstellt, wobei der Anteil an hydrophilen Gruppen 30 bis 90% und der Anteil an hydrophoben Gruppen 70 bis 10% beträgt.

Die Wirksamkeit der Zusätze kann noch gesteigert werden, wenn die Dispersionen auf einen pH-Wert über 5, vorzugsweise zwischen 5 und 7, eingestellt sind und/oder zusätzlich eine geringe Menge, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsprozent, eines wasserlöslichen Alkohols enthalten.

Froststabile, wäßrige Dispersionen aus Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Vinylacetats

Anmelder:

Wacker-Chemie G. m. b. H.,  
München 22, Prinzregentenstr. 20

Als Erfinder benannt:

Dr. Eduard Bergmeister,  
Dr. Joseph Heckmaier, Burghausen (Obb.)

## 2

Da die Zusätze sehr niedrig gehalten werden können, sind sie wirtschaftlich durchaus tragbar. Auch werden die sonstigen Eigenschaften der Dispersion praktisch nicht verändert; es tritt z. B. weder ein unerwünschtes Schäumen noch eine Geruchsbelästigung bei der Verarbeitung auf.

Als teilacetylierte Polyvinylalkohole kommen teilacetylierte Polyvinylalkohole mit 15 bis 50% Vinylacetatgruppen (VZ. 100 bis 300 mg KOH/g) in Frage.

Als Beispiele für teilacetalisierte Polyvinylalkohole seien solche mit 10 bis 20% Vinylbutyralgruppen, wobei noch Acetylreste im Molekül enthalten sein können, genannt.

Als Beispiele für einen Polyvinylalkohol, der ein Verseifungsprodukt von Mischpolymerisaten eines Vinylesters mit hydrophoben, schwerverseifbaren Monomeren darstellt, sei ein Produkt aus 90% Vinylalkohol- und 10% Vinylchlorid- oder 10% Acrylsäurebutylester-Gruppen genannt.

Die Einstellung des pH-Werts kann erfolgen durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalihydroxydlösungen oder organischen Basen, wie Triäthanolamin, Guanidin und Pyridinbasen.

Als wasserlösliche Alkohole werden einwertige Alkohole, wie Methanol, Athanol, Propanol, t-Butanol, oder mehrwertige Alkohole, wie Äthylenglykol, Hexylenglykol und Glycerin, verwendet.

Besonders froststabil sind Dispersionen, die mit Polyvinylalkoholderivaten als Emulgator hergestellt worden sind. Es war deshalb überraschend, daß ein nachträglicher geringer Zusatz desselben Stoffs einen derartigen Effekt hervorruft. Setzt man z. B. einer bestimmten Polyvinylacetatdispersion, die 5 Gewichtsprozent von der Polymerisation herrührenden

teilacetylierten Polyvinylalkohol als Emulgator enthält. 10 Gewichtsprozent Dibutylphthalat als Weichmacher zu, so ist die Dispersion frostinstant; enthält aber eine gleich hergestellte Dispersion, die nur 3 Gewichtsprozent von der Polymerisation her-  
 rührenden teilacetylierten Polyvinylalkohol als Emul-  
 gator enthält, 10 Gewichtsprozent Weichmacher zu-  
 sätzlich z. B. 0,5 Gewichtsprozent nach der Poly-  
 merisation zugesetzten, gleichen teilacetylierten Po-  
 lyvinylalkohol, so ist die Dispersion völlig frost-  
 stabil, obwohl insgesamt nur 3,5 Gewichtsprozent  
 teilacetylierter Polyvinylalkohol vorhanden sind.

Wie oben betont, erfolgt der Zusatz nachträglich, d. h. im allgemeinen nach Fertigstellung der Disper-  
 sion und, sofern ein Weichmacher zugesetzt wird,  
 vor, während oder nach dem Einrühren des Weich-  
 machers. Es ist aber auch möglich, den Zusatz des  
 Kolloids mit dem gleichen Effekt noch während der  
 Polymerisation zu machen; die Polymerisation muß  
 aber bei Beginn des Kolloidzulaufs mindestens bis  
 zu 50%igem, vorzugsweise bis zu 80%igem Umsatz  
 des Monomeren fortgeschritten sein.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können zu-  
 sätzlich übliche Füllstoffe und Farbstoffe enthalten.

Auch hat es sich gezeigt, daß Trockenpulver, her-  
 gestellt z. B. durch Zerstäubungstrocknung der  
 erfindungsgemäßen Dispersionen, nach dem Re-  
 dispergieren mit Wasser — auch nach Zusatz von  
 Weichmachern — eine bessere Froststabilität be-  
 sitzen. Abgesehen davon, lassen sich derartige Di-  
 spersionen besser verdünnen und die daraus her-  
 gestellten Trockenpulver leichter und vollständiger  
 redispergieren.

Die redispergierbaren Pulver und deren Herstellung  
 gehören nicht zum Gegenstand dieser Erfindung.

Die Froststabilität wurde durch 16stündiges Aus-  
 frieren einer Probe bei  $-20^{\circ}\text{C}$  geprüft. Nach dem  
 Wiederauftauen wurde die Dispersion durchgerührt  
 und auf Koagulate untersucht. Eine gute froststabile  
 Dispersion soll dreimaliges Ausfrieren ohne Koagu-  
 latbildung überstehen.

Alle gemäß den folgenden Beispielen verwendeten  
 Dispersionen waren ohne den erfindungsgemäßen  
 Zusatz frostinstant; sie waren nach einmaligem Aus-  
 frieren koagulierte.

#### Beispiel 1

In 100 Gewichtsteilen einer sehr frostempfind-  
 lichen 50%igen Polyvinylacetatdispersion wurden  
 6 Gewichtsteile einer 10%igen Lösung eines teil-  
 acetylierten Polyvinylalkohols mit VZ. 200 mg KOH/g  
 eingemührt. Die Dispersion war froststabil.

#### Beispiel 2

Der Zusatz von 0,5 Gewichtsprozent teilacetyliertem  
 Polyvinylalkohol mit VZ. 200 mg KOH/g zu einer  
 Polyvinylacetatdispersion ( $\text{pH} = 4,2$ ) mit 11 Ge-  
 wichtsprozent Dibutylphthalat ergab eine gute Frost-  
 stabilität.

#### Beispiel 3

Zu der im Beispiel 2 verwendeten Dispersion wurde  
 zugesetzt:

- a) 0,5% teilacetylierter Polyvinylalkohol mit VZ. 140 mg KOH/g
- b) 0,5% teilacetylierter Polyvinylalkohol mit VZ. 140 mg KOH/g und 2% Methanol

c) 0,5% teilacetylierter Polyvinylalkohol mit VZ. 140 mg KOH/g und mit NaOH auf  $\text{pH} 6$  eingestellt

d) 0,5% teilacetylierter Polyvinylalkohol mit VZ. 140 mg KOH/g, 2% Methanol und mit NaOH auf  $\text{pH} 6$  eingestellt.

Während die Dispersion nach a) noch nicht frost-  
 stabil war, hatten die Dispersionen b), c) und d) aus-  
 gezeichnete Stabilität.

#### Beispiel 4

Zu einer Mischpolymerisatdispersion (75% Vinyl-  
 acetat, 25% Vinylaurat) wurden 1 Gewichtsprozent  
 teilacetylierter Polyvinylalkohol mit VZ. 300 bzw.  
 1 Gewichtsprozent eines Vinylalkohol-Vinylchlorid-  
 Mischpolymerisats (90 : 10) gegeben. In beiden  
 Fällen wurden froststabile Dispersionen erhalten.

#### Beispiel 5

Zu einer Mischpolymerisatdispersion (80% Vinyl-  
 acetat, 20% Acrylsäurebutylester) wurden 2 Ge-  
 wichtsprozent Methanol und 3 Gewichtsprozent teil-  
 acetylierter Polyvinylalkohol (VZ. 399 mg KOH/g)  
 gegeben. Die Dispersion war froststabil.

#### Beispiel 6

Aus 100 Gewichtsteilen einer Dispersion, die  
 43 Gewichtsprozent Polyvinylacetat und 11 Ge-  
 wichtsprozent Weichmacher enthält, 30 Gewichts-  
 teilen Wasser und 54 Gewichtsteilen Eisenoxydrot  
 wurde eine Dispersionsfarbe hergestellt. Nach Ein-  
 rühren von 1 Gewichtsteil teilacetyliertem Polyvinyl-  
 alkohol (VZ. 300) bzw. 1 Gewichtsteil desselben Pro-  
 dukts und 2 Gewichtsteilen Methanol erhält man  
 eine froststabile Anstrichfarbe.

#### Beispiel 7

In einem Polymerisationsrührwerk mit Rückfluß-  
 kühler werden 18 Gewichtsteile einer 10%igen Poly-  
 vinylalkohollösung (VZ. 140 mg KOH/g), 6 Ge-  
 wichtsteile Wasser, 10 Gewichtsteile Vinylacetat,  
 0,6 Gewichtsteile Vinylaurat und 0,006 Gewichtsteile  
 Wasserstoffperoxyd vorgelegt. Nach dem Aufheizen  
 auf Rückflußtemperatur ( $65^{\circ}\text{C}$ ) setzt die Reaktion  
 ein. Innerhalb von 2 Stunden werden weitere  
 20 Gewichtsteile Vinylacetat zugesetzt. Nach Beendi-  
 gung des Zulaufs steigt die Temperatur rasch auf  
 $75^{\circ}\text{C}$  an; der Umsatz des Monomeren beträgt dann  
 etwa 80%. Nun werden innerhalb einer halben  
 Stunde weitere 6 Gewichtsteile der 10%igen Poly-  
 vinylalkohollösung und 0,004 Gewichtsteile Wasser-  
 stoffperoxyd zugesetzt. Nach einer weiteren halben  
 Stunde beträgt die Temperatur  $90^{\circ}\text{C}$ ; der Ansatz  
 wird gekühlt und 1,8 kg Weichmacher eingemührt. Die  
 Dispersion ist froststabil. Wiederholt man den An-  
 satz mit der Abänderung, daß statt 18 Gewichtsteilen  
 Polyvinylalkohollösung 24 Gewichtsteile vorgelegt  
 werden und kein Zulauf dieser Lösung gegen Ende  
 der Polymerisation erfolgt, so ist die weichgemachte  
 Dispersion nicht froststabil.

#### Patentansprüche:

1. WäBrige, gegebenenfalls Weichmacher ent-  
 haltende, froststabile Dispersionen aus Poly-  
 merisaten oder Mischpolymerisaten des Vinyl-  
 acetats, gekennzeichnet durch einen

Gehalt von 0,1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Dispersion, an nach der Polymerisation oder nach mindestens 50%igem Umsatz des Monomeren zugesetztem kolloidal wasserlöslichem Polyvinylalkohol, der teilacetyliert oder teilacetalisiert ist oder ein Verseifungsprodukt von Mischpolymerisaten eines Vinylesters mit hydrophoben, schwerverseifbaren Monomeren darstellt, wobei der Anteil an hydrophilen Vinylalkoholgruppen 30 bis 90% und der Anteil an hydrophoben Gruppen 70 bis 10% beträgt.

2. Dispersionen nach Anspruch 1, enthaltend als nach der Polymerisation oder nach mindestens 50%igem Umsatz des Monomeren zu-

gesetzten Polyvinylalkohol einen Polyvinylalkohol mit 15 bis 50% Vinylacetatgruppen (VZ. 100 bis 300 mg KOH/g).

3. Dispersionen nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen pH-Wert über 5, vorzugsweise zwischen 5 und 7.

4. Dispersionen nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt von 1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Dispersion, an einem wasserlöslichen Alkohol.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
USA.-Patentschrift Nr. 2 773 849;  
schwedische Patentschrift Nr. 124 873.